Zur Kenntnis des Oxyhydrochinons.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität in München

vorgelegt von

Carl Jaeger

aus Brumath i. Elsass.

ACAD. LUDWIG MAX. BIBL.

1901.

STRASSBURG i. E.
Buchdruckerei C. & J. GŒLLER, Magdalenengasse 16.
1902.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552302_0119

Meiner Mutter

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Joh. Thiele, unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer, für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse, meinen besten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Das Oxyhydrochinon, das 3. Isomere des Pyrogallols und des Phloroglucins, war schon seit dem Jahre 1883 bekannt.

L. Barth und J. Schreder[1]) hatten dasselbe durch Verschmelzen von Hydrochinon mit der 8—10fachen Menge Aetznatron erhalten. Löst man die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure und schüttelt 10—15 mal mit Aether aus, so enthalten die 4 ersten Auszüge das gesammte, unverändert gebliebene Hydrochinon, sowie Dihydrochinon und Hexaoxydiphenyl. Die Trennung des Oxyhydrochinons von den beiden anderen Körpern durch fractionirte Fällung mit neutralem Bleiacetat, sowie die Reindarstellung desselben sind jedoch so umständlich und die Ausbeuten sind derart gering, dass die obengenannten Forscher ihre Untersuchungen auf einige wenige Reaktionen beschränken mussten. Das Ergebnis dieser Untersuchungen sei hier kurz angeführt.

Die verdünnte, wässerige Lösung des Oxyhydrochinons färbt sich mit einigen Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung vorübergehend bräunlich grün; auf Zusatz von wenig Soda tritt dann Dunkelblaufärbung, bei mehr Soda Weinrotfärbung auf. Mit mehr Eisenchlorid entsteht eine nicht verblassende, dunkelgrün braune Färbung, die auf Sodazusatz schwarz wird. Concentrirte Eisenchloridlösung erzeugt in concentrirter Oxyhydrochinonlösung einen dunklen, schwer löslichen Niederschlag.

[1]) M. f. Ch. 4. 176 u. 5. 589.

Erhitzt man Oxyhydrochinon für sich im Wasserstoffstrom, so destillirt Hydrochinon über.

Löst man Oxyhydrochinon in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure, so tritt eine bräunlich grüne Färbung ein, die nach und nach ins Violette umschlägt. Erwärmt man im Wasserbade, so wird die Farbe der Lösung dunkelkirschrot, indem sich eine nicht isolirbare Sulfosäure bildet.

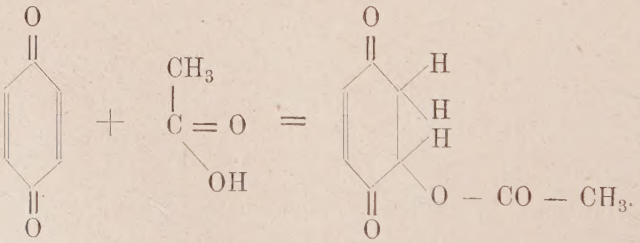
Giebt man zu einer kalten, verdünnten, wässrigen Lösung von Oxyhydrochinon vorsichtig starke Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel, und es scheidet sich alsbald Oxychinhydron in dunkelblaugrauen Kryställchen aus.

Kocht man Oxyhydrochinon einige Stunden mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium und giesst die Lösung in Wasser, so fällt Oxyhydrochinontriacetat aus.

Verreibt man Oxyhydrochinon mit trockenem Brom, so entsteht direkt Tribromoxychinon.

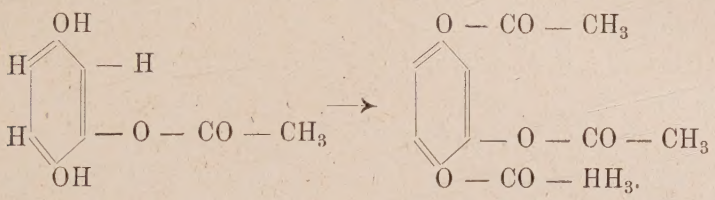
Im Jahre 1898 fand dann J. Thiele [1]) einen neuen Weg zur Darstellung des Oxyhydrochinons, der es ermöglichte, dasselbe in jeder beliebigen Menge zu erhalten. Lässt man Essigsäureanhydrid bei Gegenwart einer geringen Menge concentrirter Schwefelsäure auf Chinon einwirken, so entsteht direkt in nahezu quantitativer Ausbeute Oxyhydrochinontriacetat.

Diese interessante Reaktion ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass sich zunächst ein Molekül Essigsäure in folgender Weise an das Chinon addirt:



[1]) B. 31, 1247.

Dieses Additionsproduct lagert sich um in Oxyhydrochinonacetat, das dann sofort zum Triacetat weiteracetylirt wird.



Wendet man frisch bereitetes Chinon an, so ist die Reaktion nach kurzer Zeit beendet und man erhält ein fast reines, weisses Präparat, das direkt weiter verarbeitet werden kann.

Dasselbe lässt sich leicht verseifen, indem man dessen methylalkoholische Lösung mit einigen ccm Schwefelsäure versetzt und 1—2 Stunden am Rückflusskühler kocht, wobei die Flüssigkeit sich jedoch sehr dunkel färbt. Um diese Oxydationswirkung durch den Luftsauerstoff zu verhindern, leitet man gleichzeitig einen mässigen Kohlensäurestrom durch. Der essigätherische Auszug lässt auf diese Weise beim Abdestilliren ein fast farbloses, reines Präparat zurück. Noch einfacher ist die von Gattermann [1]) vorgeschlagene Methode, welche das lästige Ausäthern umgeht. Die bei der Verseifung verwendete Schwefelsäure wird mit der aequivalenten Menge wasserfreier Soda neutralisirt und das gebildete Natriumsulfat mit Aether ausgefällt und abfiltrirt. Auf diese Weise ist der Verlust an Oxyhydrochinon ein sehr geringer und man erhält ein fast weisses Präparat, das bei 138°—139° schmilzt.

Es kam mir nun die Aufgabe zu, das jetzt leicht zugängliche Oxyhydrochinon näher zu untersuchen.

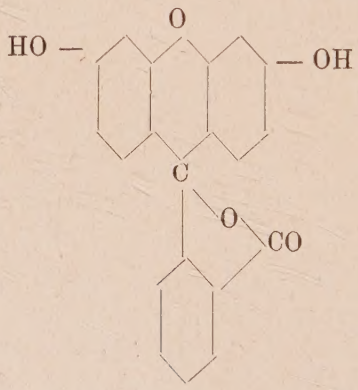
Im Laufe dieser Untersuchungen erwies sich dasselbe als ein Körper, der zwar in reinem, absolut trockenem Zustand sich lange unverändert aufbewahren lässt, sich aber äusserst leicht zersetzt, wenn man ihn anderen Bedingungen unterwirft. Während

[1]) B. 32, 282.

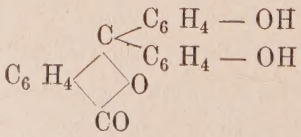
z. B. Pyrogallol und Phloroglucin in wässeriger Lösung ziemlich beständig sind, färbt sich die wässerige Lösung des Oxyhydrochinons an der Luft sofort rotbraun; bei Alkalizusatz tritt momentan tiefe Braunfärbung ein. An dieser leichten Zersetzbarkeit (Oxydirbarkeit) scheiterten offenbar auch viele der angestellten Versuche.

Das Oxyhydrochinon wurde zunächst mit Phthalsäureanhydrid condensirt. Man schmilzt beide in berechneten Mengen im Oelbad bei 190°—200° zusammen und erhält hierbei einen dem von A. v. Baeyer [1]) dargestellten Fluorescein entsprechenden Farbstoff von ähnlichen Eigenschaften.

Das Fluorescein ist von A. v. Baeyer im Verlauf seiner ausführlichen Arbeiten über die Verbindungen der Phthalsäure mit Phenolen eingehend untersucht worden [2]). Auf Grund dieser Untersuchungen stellte er für dasselbe folgende Formel auf:



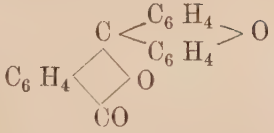
indem er sich hauptsächlich auf die Beobachtungen stützte, dass nur Metadioxybenzole Fluoresceine liefern, ferner dass bei der Darstellung von Phenolphtalein:



[1]) B. 4. 558.

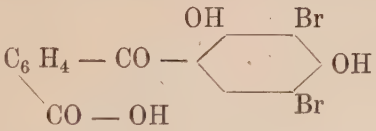
[2]) A. 183. 1. A. 202. 36. A. 212, 34.

nebenbei auch Phtaleinanhydrid:



sich bildet, und dass die Phenole, bei denen die Parastellung besetzt ist, keine Phtaleine, sondern Phtaleinanhydride liefern, während Orthoderivate dies leicht thun.

Streng bewiesen wurde die Stellung der Hydroxyle zu dem Methankohlenstoff im Fluorescein erst viel später, indem es zunächst G. Heller [1]) gelang, den Beweis zu liefern, dass das eine der beiden Hydroxyle in Parastellung zu dem Methankohlenstoff steht, indem er für die Dibromdioxybenzoylbenzoesäure, das von A. v. Baeyer beim Schmelzen von Eosin mit Kali erhalten und als Dibrommonoresorcinphtalein bezeichnet worden war, die Formel:



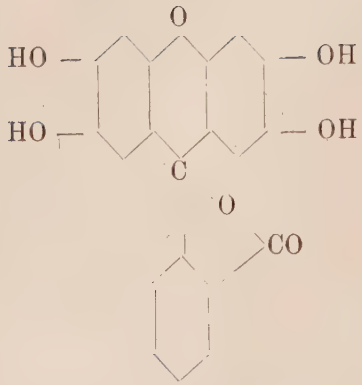
feststellte. Kurz darauf führte dann H. Meyer [2]) diesen Körper in das Eosin über, indem er ihn einige Zeit über dem Schmelzpunkt erhitzte. Hiermit war die symmetrische Struktur des Eosins und somit die Parastellung für beide Hydroxyle bewiesen, eine Folgerung, die natürlich dann auch für das Fluorescein selbst galt.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass der beim Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid mit Oxyhydrochinon erhaltene Farbstoff ein Dioxyfluorescein folgender Constitution ist:

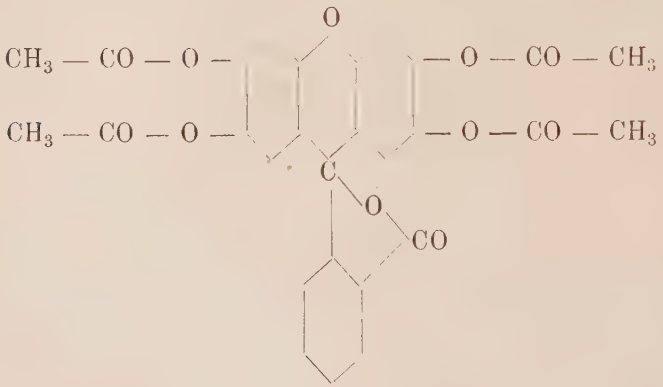
---

[1]) B. 28. 314.

[2]) B. 28. 1576.



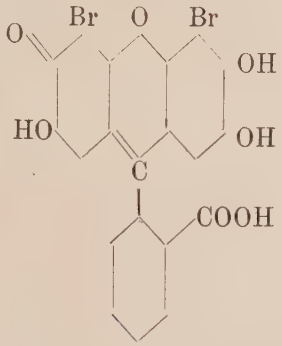
Dass die 4 Hydroxyle noch vorhanden sind geht daraus hervor, dass der Farbstoff mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure ein Tetracetylderivat liefert.



Wendet man bei der Condensation direkt Oxyhydrochinontriacetat an, indem man dieses mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink unter Zusatz von etwas Wasser zunächst kurze Zeit auf 150° erhitzt und dann die Temperatur auf 200° steigert, so erhält man nur eine geringe Menge Dioxyfluorescein. Als Hauptproduct resultirt eine harte, schwarze, unlösliche Schmelze, die sich nicht umkrystallisiren lässt.

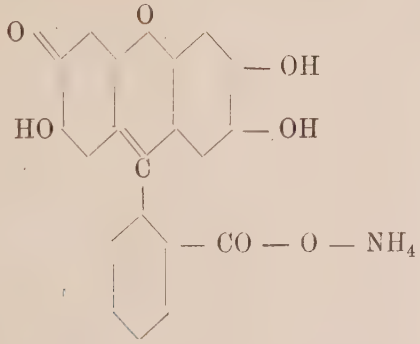
Lässt man auf Dioxyfluorescein, das in Eisessig suspendirt ist, Brom einwirken, so erhält man einen eosinähnlichen Farbstoff,

der jedoch nur 2 Bromatome enthält. Diesem Dibromdioxyfluorescein wird man folgende Constitution zuschreiben dürfen:



Mehr Brom lässt sich nicht einführen.

Das Dioxyfluorescein selbst ist hygroskopisch. Lässt man das feuchte Dioxyfluorescein in feinverriebenem Zustande in dünner Schicht einige Zeit in einer Ammoniakathmosphäre stehen, so verwandelt es sich in ein schön dunkelgrünes Ammoniaksalz folgender Constitution:

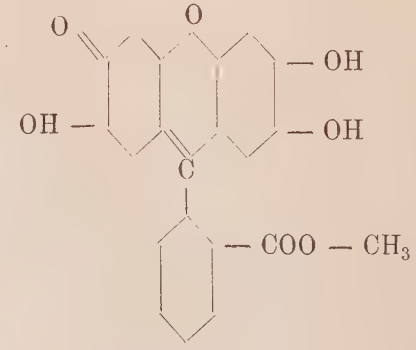


Dasselbe ist zum Unterschied von dem Ammoniaksalz des Fluoresceins luftbeständig, und giebt mit Metallsalzlösungen schwerlösliche, intensiv rot gefärbte Niederschläge. Das Ammoniumsalz löst sich in destillirtem Wasser glatt auf mit braunroter Farbe und prachtvoller sehr intensiver, dunkelmoosgrüner Fluorescenz. Diese Fluorescenz tritt jedoch nur in destillirtem Wasser auf. Das Dioxyfluorescein selbst löst sich in destillirtem Wasser schwer mit

hellgelber Farbe ohne Fluorescenz auf; giesst man die Lösung in kalkhaltiges Wasser (Leitungswasser) so schlägt die Farbe in hellrosa um, und diese Färbung ist ebenfalls von schöner hellgrüner Fuorescenz begleitet. In Natriumacetat löst sich Dioxyfluorescein zu einer gelbbraunen, fluorescirenden Lösung, die aussieht wie die des Ammoniumsalzes und wohl das entsprechende Natriumsalz enthält. In beiden Fällen verschwindet die Fluorescenz sofort bei Zusatz von Spuren Säure oder Alkali, wobei der Farbenumschlag äusserst scharf ist. Durch Alkali werden die Lösungen fuchsin rot. Es scheinen also nach den oben gemachten Beobachtungen nur die Salze mit einem Aequ. Basis Fluorescenzerscheinungen zu zeigen.

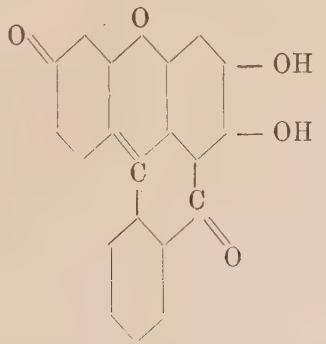
Während das Fluorescein sich in alkalischer Lösung mit Zinkstaub reduciren lässt, gelingt dies beim Dioxyfluorescein nicht, da sich die alkalische Lösung desselben sofort an der Luft wieder zum Farbstoff zurückoxydirt. Dagegen lässt sich das Dioxyfluorescein in Alkohol suspendirt durch Zinkstaub und Salzsäure leicht reduciren. Kocht man die farblose Lösung mit alkoholischer Salzsäure und verdünnt darauf mit Wasser, so fällt ein farbloser, flockiger Niederschlag aus, der jedoch meist durch Zink verunreinigt war und sich nicht umkrystallisiren liess. Die Analysen ergaben keine übereinstimmenden Resultate. Oxydationsversuche zum Ester des Dioxyfluoresceins blieben erfolglos.

Das Filtrat der Leukoverbindung färbt sich beim Stehenlassen an der Luft rot und lässt den Ester des Dioxyfluoresceins ausfallen.



Erhitzt man Dioxyfluorescein längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure auf 120° und giesst dann die dunkelviolette Lösung in viel Wasser, so fällt ein violett schwarzer, unlöslicher Niederschlag aus, der beim Trocknen rein schwarz wird und etwas Metallglanz annimmt.

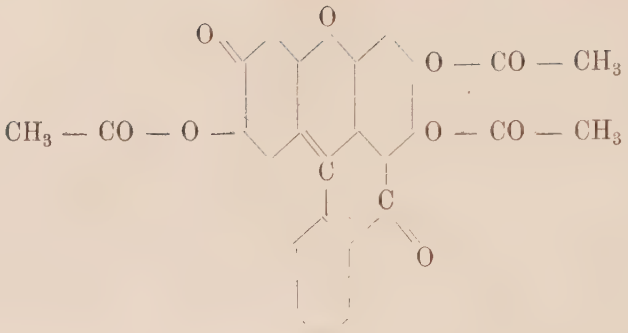
Dieser Körper ist ein Beizenfarbstoff, der sowohl gebeizte als auch ungebeizte Wolle blaufärbt; letztere jedoch viel matter. Derselbe sei als Violeïn bezeichnet. Es bildet blaue Alkalisalze, die in Alkalien schwer löslich sind und sich in viel Wasser etwas mit tief dunkelblauer Farbe lösen. Die Constitution dieses Farbstoffes konnte nicht festgestellt werden, die Bildung desselben erinnert aber an die Entstehung des Coeruleins aus Gallein beim Erhitzen des letzteren mit concentrirter Schwefelsäure auf 200°, wie ja auch das Fluorescein, mit Schwefelsäure erhitzt, einen ähnlichen Farbstoff liefert, das Coerulein des Resorcins. Es dürfte demnach hier dieselbe Condensation stattgefunden haben und wir hätten dann ein Anthrachinonterivat folgender Constitution:



[1])

das mit Essigsäure-Anhydrid längere Zeit gekocht, ein dunkel braunviolettes Triacetylderivat liefert.

[1]) Der Eingriff des Carboxyls könnte natürlich auch an dem chinoïden Benzolkern erfolgt sein.

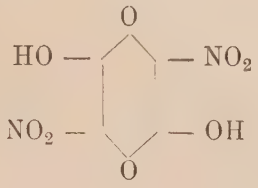


Durch Verseifen desselben erhält man den ursprünglichen Farbstoff wieder zurück.

Während nun das Coerulein sich durch Zinkstaubdestillation in Phenylanthracen überführen lässt, ergab dieselbe hier nur gelbe Dämpfe, die sich in so minimalen Mengen condensirten, dass ein Anthracenderivat nicht nachgewiesen werden konnte.

Das Oxyhydrochinon lässt sich infolge seiner leichten Oxydirbarkeit schwer nitriren; übergiesst man dasselbe oder dessen Acetat mit concentrirter reiner Salpetersäure, so werden beide unter heftiger Reaktion glatt zu Oxalsäure oxydirt. Wendet man stark gekühlte concentrirte Salpetersäure an und lässt eine Stunde in guter Kältemischung stehen, so erhält man durch Ausäthern der mit Eiswasser verdünnten Flüssigkeit einen festen gelben Körper, der an der Luft momentan zerfliesst und stechend riecht. In verdünnter Salpetersäure löst sich das Oxyhydrochinon allmählich mit schwachgelber Farbe auf, ohne dass ein Körper aus der Flüssigkeit isolirt werden könnte.

Behandelt man das Oxyhydrochinontriacetat in guter Kältemischung mit Salpeterschwefelsäure, so erhält man beim Verdünnen mit wenig Eiswasser Nitranilsäure in vorzüglicher Ausbeute.



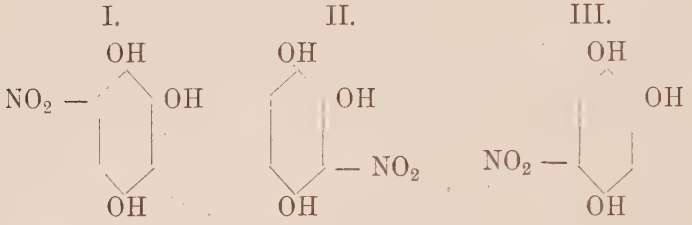
Dieselbe bildet sich sehr leicht aus Oxyhydrochinon, krystallisirt aus Wasser unter der Luftpumpe in langen, goldgelben Prismen, die in trockenem Zustande sich lange aufbewahren lassen. Lässt man Oxyhydrochinontriacetat etwa einen Tag im teilweise evacuirten Exsikkator über reiner rauchender Salpetersäure stehen, so verwandelt es sich ebenfalls in Nitranilsäure.

Behandelt man dagegen das Oxyhydrochinontriacetat in Essigsäureanhydridlösung mit Salpeterschwefelsäure bei starker Kälte, so gelingt es beim Verdünnen mit Wasser, ein Mononitrooxyhydrochinontriacetat in geringer Ausbeute zu isoliren, das in langen feinen, weissen Nadeln aus verdünntem Alkohol auskrystallisirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit entwickelt beim Stehenlassen energisch Blausäure. Es dürfte sich also auch hier hauptsächlich Nitranilsäure gebildet haben, die sich dann in der wässerigen Lösung zersetzt. Es ist dies um so wahrscheinlicher, als das Mononitrooxyhydrochinontriacetat mit Salpeterschwefelsäure behandelt ebenfalls quantitativ Nitranilsäure giebt.

Kocht man das Mononitrooxyhydrochinontriacetat kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure, so wird dasselbe verseift und es scheidet sich das Mononitrooxyhydrochinon in rötlich gelben körnigen Massen aus; aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es feine gelbe Nadeln, die sich beim Aufbewahren nach kurzer Zeit vollständig zersetzen. Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure

führen dasselbe wieder in das Triacetat zurück. Die Stellung der Nitrogruppe konnte leider nicht nachgewiesen werden.

Da das Oxyhydrochinon das unsymmetrische Trioxybenzol ist, können 3 verschiedene Mononitroderivate entstehen:



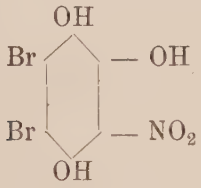
In der ersten Formel würde die Nitrogruppe zu 2 Hydroxylen in Metastellung zu stehen kommen, sie ist also die am wenigsten wahrscheinliche. Für die 2. Formel spricht der Umstand, dass sowohl das Oxyhydrochinon als auch das Nitrooxyhydrochinon sich leicht in Nitranilsäure überführen lassen. Von einem derart zusammengesetzten Nitrooxyhydrochinon sollte man durch Reduction zur Amidoverbindung und nachheriger Oxydation zum Dichinoyl gelangen können, dessen Tetroxim bekannt ist [1]). Reducirt man aber das Mononitrooxyhydrochinon mit Zinnchlorür und Salzsäure, fällt das Zinn mit Zink aus und filtrirt, so erhält man eine farblose Lösung, die sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas braun färbt, ohne dass ein Chlorhydrat ausfällt.

Folgende Beobachtung liesse die 3. Formel als die wahrscheihnlichere vermuten. Versetzt man die wässerige Lösung des Nitrooxyhydrochinons mit Eisenchlorid, säuert mit Schwefelsäure an und äthert aus, so hinterlässt der gelbbraune ätherische Auszug beim Abdestilliren eine braune Flüssigkeit, aus der im evacuirten Exsikkator ein braungelber Körper auskrystallisirt, der stark chinonartig riecht und an der Luft sofort zerfliesst. Bei Alkalizusatz entsteht eine tiefrote Färbung. Es könnte dies das Nitrooxychinon sein, ein Analogon des von Thiele und Winter

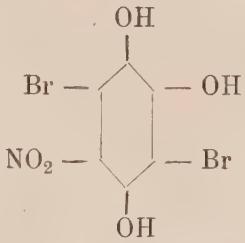
[1]) B. 23, 2817.

dargestellten Oxytoluchinons [1]). Die Nitrogruppe hätte hier die leicht angreifbare Parastelle zum Hydroxyl geschützt und die Bildung des Oxychinons ermöglicht. Leider konnten diese interessanten Fragen infolge Mangels an Material nicht weiter verfolgt werden.

Lässt man Brom auf Nitrooxyhydrochinon einwirken, das in Schwefelkohlenstoff suspendirt ist, so erhält man ein Dibromnitrooxyhydrochinon. Dasselbe muss nach den obigen Erwägungen entweder so



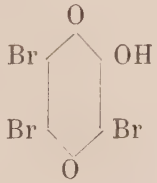
oder so



constituirt sein.

Leider musste auch diese Frage aus Mangel an Material unentschieden bleiben.

Verreibt man dagegen Nitrooxyhydrochinon mit trockenem Brom, so entsteht direkt unter lebhafter Reaktion Tribromoxychinon, derselbe Körper, den Barth und Schreder beim Verreiben von Oxyhydrochinon mit trockenem Brom erhielten.

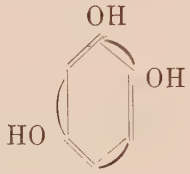


Dasselbe lässt sich durch schweflige Säure leicht zum Tribromoxyhydrochinon reduciren und dieses mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure in das Tribromoxyhydrochinontriacetat umwandeln.

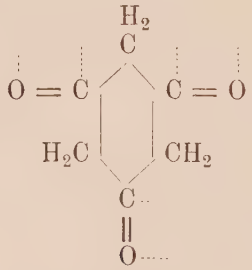
---

[1]) A. 311, 350.

Von den 3 Trioxybenzolen reagirt nur das Phloroglucin mit Hydroxylamin unter Bildung eines Oxims und zwar entsteht in diesem Falle ein Trioxim $C_6H_6(N-OH)_3$. Es muss also das Phloroglucin bei den Schwingungen innerhalb des Moleküls sowohl als Trioxybenzol, als auch als Triketohexamethylen auftreten. Vergleicht man nun beide Formeln unter Zugrundelegung der von Thiele über die ungesättigten und aromatischen Verbindungen aufgestellten Theorie [1]), so erscheint das Trioxybenzol als gesättigte Verbindung,



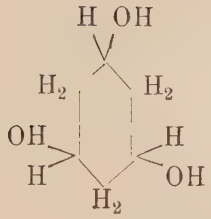
während das Triketohexamethylen ungesättigt ist; und zwar sind hier 6 Partialvalenzen vorhanden, die bei der Hydrirung für die Wasserstoffatome günstige Angriffspunkte bilden.



Lässt man daher Natriumamalgam auf die wässerige Lösung des Phoroglucins einwirken, so wird dasselbe schon in der Kälte reducirt, und zwar werden 6 Wasserstoffe addirt, sodass eine gesättigte Verbindung entsteht, das Cycloheyantriol oder Phloroglucit.

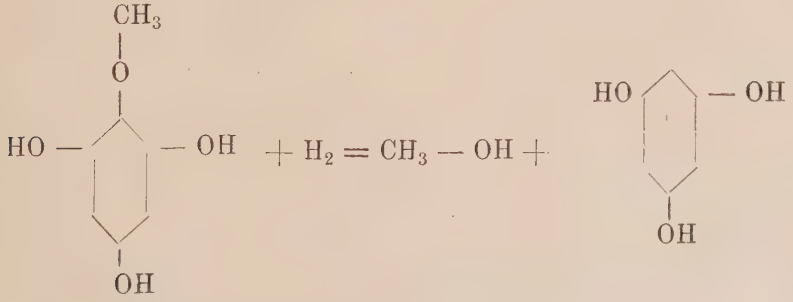
---

[1]) A. A. 306, 87 u. ff.



Das Oxyhydrochinon und das Pyrogallol lassen sich dagegen nicht zu hydrirten Trioxybenzolen reduciren. Lässt man Natriumamalgam auf die wässerige Lösung von Oxyhydrochinon einwirken, indem man zu gleicher Zeit Koklensäure oder Wasserstoff durch den Apparat leitet, um die Oxydation der alkalischen Lösung durch den Luftsauerstoff zu verhindern, so erhält man in der Kälte beim Ausäthern der angesäuerten Lösung einen rötlich braunen Syrup, der eigentümlich aromatisch riecht, aus dem kein fester Körper isolirt werden konnte. Führt man hingegen die Reductionsversuche in der Wärme aus, so lässt sich aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit ein weisser Körper isoliren, der sich als Dihydroresorcin erwies.

Eine ähnliche Reaktion ist bereits einmal von Tiemann beobachtet worden [1]). Derselbe liess Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur auf eine wässerige Lösung von Iretol einwirken. Es spaltet sich hierbei Methylalkohol ab, und man erhält Phloroglucin. Das Tetraoxybenzol war also in Trioxybenzol übergeführt worden.



[1]) B. 26, 2026.

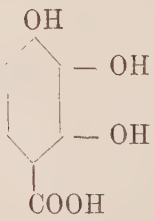
Beim Oxyhydrochinon geht die Reaktion wahrscheinlich so vor sich, dass sich zunächst 2 Wasserstoffatome addiren; es spaltet sich dann ein Molekül Wasser ab und das so entstandene Resorcin wird nach Merling [1]) zu Dihydroresorcin reducirt.

Das Dihydroresorcin wurde erkannt an der Bildung eines von Merling dargestellten Kondensationsproductes mit Formaldehyd, das krystallinisch ausfällt, wenn man eine Formaldehydlösung in die wässerige Lösung des Dihydroresorcins giesst und einige Sekunden schüttelt. Ferner an der Bildung des bekannten Oxims.

Auch bei dieser Reaktion bildet sich nebenbei ein bräunlicher Syrup, aus dem nichts isolirt werden konnte. Da das Resorcin nur in der Siedehitze zu Dihydroresorcin reducirt wird, lag die Vermutung nahe, dass sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxyhydrochinon bei gewöhnlicher Temperatur Resorcin bilden würde. Dasselbe konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Lässt man auf die wässerige Lösung von Pyrogallol Natriumamalgam einwirken, indem man einen Wasserstoffstrom durch den Apparat leitet, so wird dasselbe weder in der Kälte, noch in der Wärme angegriffen. Man erhält immer wieder das Pyrogallol fast quantitativ zurück. Ebenso auch, wenn man den Versuch in absolut alkoholischer Lösung ausführt.

Lässt man hingegen auf die wässerige Lösung des Pyrogallols in der Siedehitze Natriumamalgam einwirken, indem man zugleich einen kräftigen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit leitet, so krystallisirt aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung beim Erkalten Pyrogallolcarbonsäure aus.



[1]) A. 278.

Da sich beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung natürlich Natriumbicarbonat bildet, beruht die Bildung dieser Säure auf einer bekannten Reaktion, die vielfach angewandt worden ist zur direkten Einführung von Carboxylgruppen in Phenole.

Entdeckt wurde dieselbe von Senhofer und Brunner [1]). Sie erhitzten ein Teil Resorcin mit 4 Teilen kohlensaurem Ammon und 5 Teilen Wasser 12 Stunden in geschlossenen Röhren auf 120 Grad und erhielten 2 Dioxybenzoesäuren, die β- und γ-Resorcylsäure.

Hierauf dehnten sie ihre Versuche auf andere Phenole aus [2]) und gewannen so aus Orcin, Pyrogallol und Gallussäure die entspeechenden Mono- resp. Dicarbonsäuren.

Einige Jahre später fanden dann Bistrzycki [3]), Kostanecki [4]) und Will [5]), dass es in vielen Fällen unnötig war, diese Reaktionen in geschlossenen Röhren auszuführen, und ersetzten gleichzeitig das Ammoniumcarbonat vorteilhaft durch Natrium- und Kaliumbicarbonat. Kocht man nämlich z. B. Resorcin kurze Zeit mit einer concentrirten Lösung von Kaliumbicarbonat im Kölbchen, so erhält man die β-Resorcylsäure in sehr guter Ausbeute. Auch die Pyrogallolcarbonsäure wurde auf diese Weise erhalten, mit der sich die oben bei den Reductionsversuchen erwähnte Säure als identisch erwies.

Da die Beobachtung gemacht worden war, dass die Phenole, welche 2 Hydroxyle in Metastellung haben sich besonders leicht

[1]) B. 13, 930 und B. W. A. 1879, S. 504.
[2]) B. W. A. 1880, S. 236.
[3]) B. 18, 1984.
[4]) B. 18, 3205.
[5]) B. 18, 1323.

auf diese Weise in die Carbonsäure überführen lassen, lag es auf der Hand, dies auch mit dem Oxyhydrochinon zu versuchen. Da jedoch das Oxyhydrochinon sich in wässeriger Lösung an der Luft sofort zersetzt, wurden die Versuche zuerst in geschlossenen, evakuirten Röhren angestellt, indem das Oxyhydrochinon mit einer concentrirten wässerigen Kaliumbicarbonatlösung auf 100°—140° erhitzt wurde. Der Inhalt der Röhren war aber immer schwarzbraun gefärbt und es liess sich kein fester Körper aus demselben gewinnen. Auch Zugaben von schwefligsaurem Kalium, welche von Senhofer und Brunner mit Erfolg verwendet worden waren, konnten am Resultate nichts ändern.

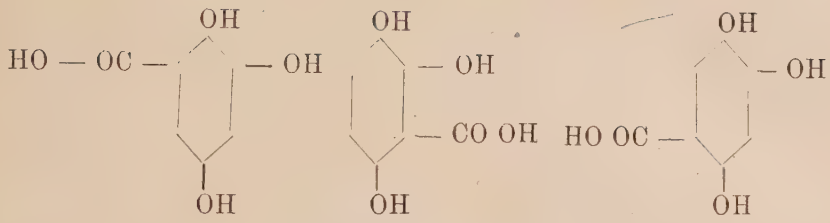
Kocht man aber eine wässerige Oxyhydrochinonlösung mit Natrium- oder Kaliumbicarbonat in einem Kolben, der mit einem Quecksilberventil geschlossen ist, indem man zugleich einen kräftigen Kohlensäurestrom durch den Apparat leitet, so bleibt die Flüssigkeit fast farblos und es krystallisirt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure beim Erkalten eine Oxyhydrochinonmonocarbonsäure in feinen, gelblichen Nadeln aus, die sich aus Wasser umkrystallisiren lassen. Dieselben lösen sich in Essigsäureanhydrid Schwefelsäure unter starkem Erwärmen auf und beim Eingiessen der Lösung in Wasser fällt das weisse Triacetat aus.

Da die Oxyhydrochinonmonocarbonsäure sehr leicht Kohlensäure abspaltet, war es nicht möglich, die Säure zu esterificiren. Verschiedene Versuche ergaben schwarze theerartige Schmieren.

Auch Reductionsversuche blieben erfolglos. Lässt man auf die wässerige, heisse Lösung der Säure Natriumamalgam einwirken, indem man einen Wasserstoffstrom durch den Apparat leitet, so erhält man Dihydroresorcin und den bei der Reduction des Oxyhydrochinons erwähnten gelben, unkrystallisirbaren Syrup. Leitet man einen kräftigen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit, so erhält man ebenfalls Dihydroresorcin; ein Teil der Säure jedoch bleibt unverändert.

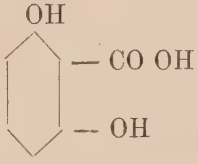
Diese Reductionsversuche sind angestellt worden, um eventuell die Constitution der dargestellten Oxyhydrochinoncarbonsäure festzustellen. Von den 3 möglichen Säuren:

I. II. III.

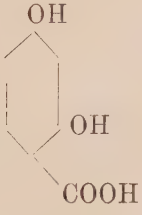


ist die erste die am wenigsten wahrscheinliche.

Liegt nun eine der beiden anderen vor, so müsste man nach den gemachten Erfahrungen durch Behandeln der wässerigen Lösung mit Natriumamalgam, von der zweiten zur 2., 6. Dioxybenzoesäure, oder γ-Resorcylsäure:



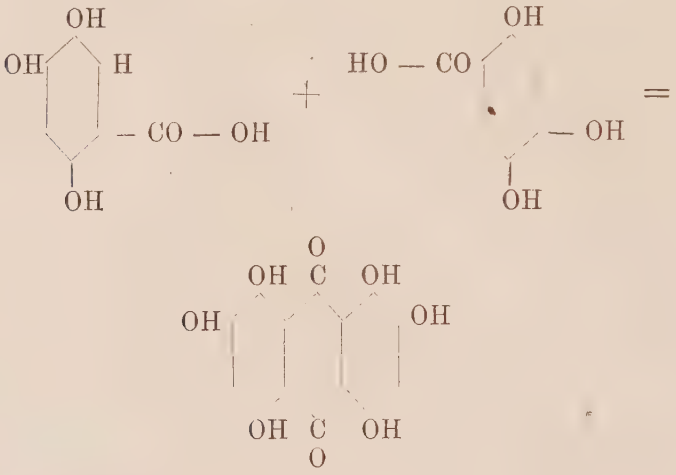
von der 3. dagegen zur 2., 4. Dioxybenzoesäure, oder β-Resorcylsäure:



resp. zu den hydrirten Resorcylsäuren gelangen. Es konnte jedoch keine von diesen aus den Reductionsproducten isolirt werden.

Die Oxyhydrochinoncarbonsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblich grüner Farbe auf. Beim längeren Erhitzen im kochenden Wasserbad oder über freier Flamme, färbt sich die Lösung dunkelgrün unter starker Entwickelung von schwefliger Säure und beim Verdünnen mit Wasser fällt ein

schmutzig graugrüner Niederschlag aus. Aus diesem Verhalten könnte man auf die nach 2 constituirten Säure schliessen, denn die dritte sollte sich zu einem Hexaoxyanthrachinon folgender Constitution condensiren lassen:

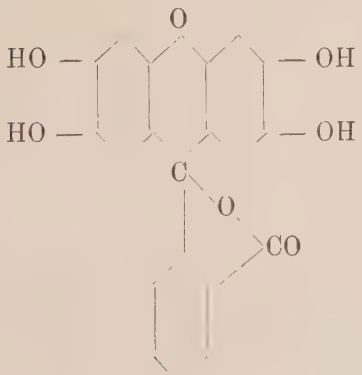


Dieser Farbstoff ist bekannt unter dem Namen Anthracenblau W. R. der Badischen Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Experimenteller Teil.

Kondensation des Oxyhydrochinon mit Phtalsäureanhydrid.

Dioxyfluorescein.



a) 5 gr Oxyhydrochinon werden mit 3 gr Phtalsäureanhydrid in einem Kölbchen innig gemischt und im Oelbad 1—2 Stunden auf 190°—200° erhitzt. Es resultirt eine harte, goldkäferglänzende Schmelze, die sich zu einem rotbraunen Pulver verreiben lässt. Rohproduct ca. 7 gr. Dasselbe ist sowohl in kaltem, als auch in heissem Wasser nur in geringer Menge mit gelber Farbe löslich, unlöslich in Aether, Ligroin, Benzol schwer löslich in Eisessig, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in Nitrobenzol.

Aus verdünnter etwa 30 %iger Schwefelsäure (oder verdünnter Salzsäure) leicht unkrystallisirbar. Man kocht die gepulverte Schmelze mit verdünnte Schwefelsäure aus und filtrirt heiss; beim Erkalten scheidet sich der Körper als hellbraunes Pulver aus, das zur Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser ausgekocht wird. Hierbei färbt sich der Körper dunkelbraun und nimmt etwas Kantharidenglanz an. Beim Trocknen auf 105° wird er wieder rötlich braun; er schmilzt noch nicht bei 265°. Die bei 105° getrocknete Substanz ist hygroskopisch. Ausbeute an reinem Dioxyfluorescein 4—4,5 gr.

0,1926 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0,4658 CO_2 und 0,0577 H_2O.

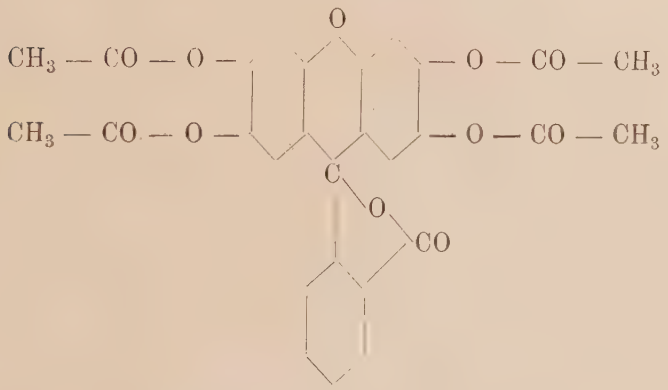
Berechnet für $C_{20}H_{12}O_7$:	Gefunden:
C — 65,93 %	C — 65,95 %
H — 3,29 %	H — 3,32 %.

In kalkhaltigem Wasser löst sich das Dioxyfluorescein hellrosa mit schöner grüner Fluorescenz; dieselbe verschwindet bei Zugabe von Spuren Säuren oder Alkali, indem die Lösung von Säure gelb, von Alkali rot gefärbt wird. Die alkoholische Lösung ist braungelb gefärbt mit grüner Fluorescenz. In Natronlauge, sowie in Sodalösung ist das Dioxyfluorescein leicht mit prachtvoller Rhodaminroter Farbe löslich. Die ammoniakalische Lösung ist dunklerrot als die ätzalkalische. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Säure als amorpher, rotbrauner Niederschlag gefällt, der beim Trocknen dunkel wird und Metallglanz annimmt. Die verdünnte alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwarz.

b) 2 gr Oxyhydrochinontriacetat wurden mit 0,7 gr Phtalsäureanhydrid gemischt, mit 1 gr Chlorzink und 2 ccm Wasser versetzt und im Oelbad in einem Kölbchen, das mit Steigrohr versehen war, 2 Stunden auf etwa 150° erhitzt; dann wurde das Steigrohr entfernt, die Temperatur auf 200° gebracht und weitere 2 Stunden erhitzt. Die dabei resultirende, goldkäferglänzende Schmelze zeigte eine fast schwarze Bruchfläche. Nach dem Pulvern mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, blieb sie zum grössten

Teil ungelöst als schwarze Masse zurück, während nur ein geringer Teil sich als Dioxyfluorescein aus der Lösung beim Erkalten ausschied.

Dioxyfluoresceintetracetat.



Das Dioxyfluorescein wird mit der 6—8 fachen Menge Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflusskühler gelinde gekocht und die schwarzgelb gefärbte Lösung nach dem Erkalten mit Alkohol versetzt. Es fällt ein gelblicher, flockiger Niederschlag aus, der aus Eisessig und etwas Alkohol 2 mal umkrystallisirt, rein weiss ist. Derselbe fängt bei 200° an sich rot zu färben und zersetzt sich bei 240° vollständig ohne zu schmelzen.

0,1676 gr bei 105° getrockneter Substanz gaben 0,3872 CO_2 und 0,0585 H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{20}O_{11}$:	Gefunden:
C — 63,15 %	C — 63,00 %
H — 3,75 %	H — 3,87 %.

Dieses Tetracetat wurde ebenfalls erhalten indem man das Dioxyfluorescein mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure in der Kälte behandelte. Die dunkelbraune Lösung liess mit viel Wasser versetzt, einen reichlichen gelben Niederschlag ausfallen, der aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute war jedoch geringer.

0,1959 gr bei 105° getrockneter Substanz gaben: 0,4519 CO_2 und 0,0679 H_2O.

Berechnet für $C_{28} H_{20} O_{11}$:	Gefunden:
C — 63,15 %	C — 62,92 %
H — 3,75 %	H — 3,85 %.

Bromirung des Dioxyfluoresceins.

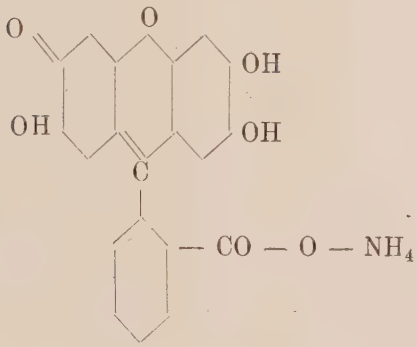
Das Dioxyfluorescein wird in der 4fachen Menge Eisessig suspendirt und die berechnete Menge Brom (4 Moleküle), die in Eisessig so gelöst ist, dass man eine 20 %ige Lösung hat, zugegeben. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, hat man eine dunkelbraune Lösung, die beim Erkalten einen braunschwarzen Körper in Krusten auskrystallisiren lässt. Beim Verdünnen der darüberstehenden Flüssigkeit mit Wasser fällt noch eine bedeutende Menge des bromirten Productes aus. Nach gutem Auswaschen und Trocknen wird der Körper in wenig heissem Alkohol gelöst, die Lösung mit so viel heissem Wasser versetzt, dass eine leichte Trübung entsteht und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich ein roter, amorpher Körper aus, der beim Trocknen grell rot wird. Derselbe färbt sich bei 200° braun, bei 220° schwarz und schmilzt noch nicht bei 260°. Er ist in Wasser sehr schwer löslich; ebenso in verdünnter Schwefelsäure; in Eisessig, Essigäther fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol.

0,1350 gr (Exiccatortrocken) gaben 0,0968 Ag Br.

Berechnet für $C_{20} H_{10} O_7 Br_2$:	Gefunden:
Br — 30,65 %	Br — 30,51 %.

Ein Tetrabromid konnte nicht erhalten werden.

Ammoniumsalz des Dioxyfluoresceins.



Lässt man feingepulvertes Dioxyfluorescein in dünner Schicht auf einem Uhrglas einige Stunden in einem geschlossenen Gefäss stehen, das eine Mischung von Ammoniumcarbonat und Natronkalk enthält, so geht es quantitativ in ein schön dunkelmoosgrünes Ammoniumsalz über. Dasselbe ist in destillirtem Wasser glatt löslich mit braunroter Farbe und prachtvoller, sehr intensiver dunkelgrüner Fluorescenz. Im Toluolbad getrocknetes Dioxyfluorescein verändert sich in der Ammoniakathmosphäre überhaupt nicht, ebenso wenig das im Exsikkator getrochnete Dioxyfluorescein. Stellt man aber eine Schale mit Wasser daneben, so geht es langsam in das Ammoniumsalz über. Die wässerige Lösung giebt mit den verschiedensten Metallsalzlösungen schwer lösliche, intensiv rote Niederschläge; mit Bleinitratlösung z. B. ein dunkelrotes Bleisalz.

0,1617 gr (Exsikkatortrocken) gaben 5,4 ccm N bei $t = 12°$ und $b = 722$ mm.

Berechnet für $C_{20}H_{15}O_7N$:	Gefunden:
N — 3,67 %	N — 3,76 %.

Reduction und Esterifikation des Dioxyfluoresceins.

Während die Reduction in alkalischer Lösung nicht gelingt wegen augenblicklicher Zurückoxydation an der Luft, lässt sich das Dioxyfluorescein in Alkohol suspendirt durch Zinkstaub und Salzsäure äusserst leicht reduciren.

Ein gr Dioxyfluorescein wird in 20 ccm Methylalkoholischer Salzsäure suspendirt und so lange allmählich Zinkstaub eingetragen, bis die entstandene Lösung entfärbt ist; dieselbe bleibt schwachgelblich gefärbt. Nun wird abfiltrirt und zur gleichzeitigen Esterifikation mit einigen ccm Methylalkoholischer Salzsäure versetzt und eine Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Die Färbung wird hierbei dunkler und beim Verdünnen mit viel Wasser fällt ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus. Erwärmt man gleich nach vollendeter Reduction auf dem Wasserbade unter Hinzufügen von etwas neuem Zinkstaub und einigen ccm Methylalkoholischer Salzsäure, so bleibt die Lösung fast farblos und beim Verdünnen mit Wasser fällt ein farbloser, meist durch Zink verunreinigter Niederschlag aus. Derselbe färbt sich beim Trocknen, auch im evacuirten Exsikkator allmählich gelb, dann rötlich, ohne sich jedoch beim längeren Aufbewahren weiter zu oxydiren; in Methyl-, Aethylalkohol, Aceton, Essigäther leicht löslich; schwer in Aether, Chloroform; unlöslich in Ligroin, Benzol; nicht unkrystallisirbar. In Alkali, kohlensaurem Alkali, sowie in Ammoniak mit dunkelroter Farbe löslich; färbt sich bei 100° rot und verharzt bei steigender Temperatur. Ausbeute aus 4 gr Dioxyfluorescein: 1,6 gr.

I. 0,1725 gr gaben 0,4270 CO_2 und 0,0783 H_2O.
II. 0,1969 „ „ 0,4951 CO_2 „ 0,0986 H_2O.
III. 0,1876 „ „ 0,4725 CO_2 „ 0,0930 H_2O.

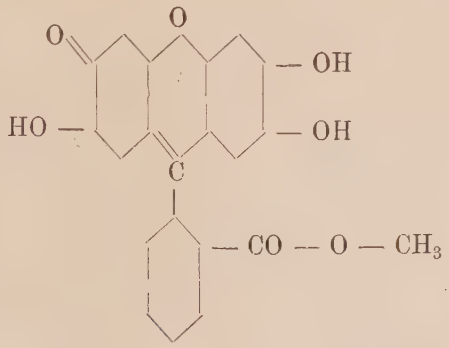
Berechnet für $C_{21}H_{16}O_7$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C — 66,31 %	C — 67,51	68,57	68,69
H — 4,44 %	H — 5,04	5,56	5,51.

Versucht man diese Leukoverbindung mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat zum Farbstoff zu oxydiren, so erhält man dunkle Lösungen, die nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt, dunkelgefärbte Körper ergeben, die nicht identificirt werden konnten.

Die alkoholische Lösung färbt sich beim Stehenlassen braun und es scheidet sich allmählich ein dunkelbrauner Körper aus, der sich nicht umkrystallisiren liess.

Das Filtrat der Leukoverbindung färbt sich beim längeren Stehen, schneller beim Durchleiten von Luft dunkel, und lässt einen roten Körper ausfallen, der durch Ausfällen aus alkoholischer Lösung gereinigt wurde.

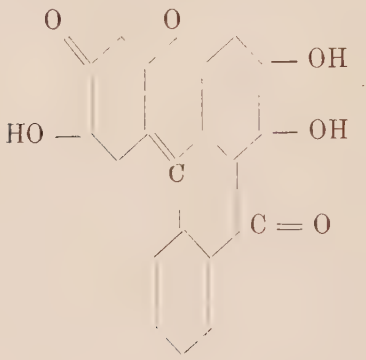
Dieser Körper entspricht dem chinoiden Methylester des Dioxyfluoresceins:



0,1570 g gaben 0,3825 CO_2 und 0,0553 H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{14}O_7$:	Gefunden:
C — 66,66 %	C — 66,44 %
H — 3,70 %	H — 3,91 %.

Condensation des Dioxyfluoresceins zu einem Anthrachinonderivat (Violeïn).



Zwei gr Dioxyfluorescein werden mit 15 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure im Oelbade eine Stunde auf 120° erhitzt. Man erhält eine tiefdunkel-violette Lösung, die nach dem Erkalten vorsichtig mit wenig Wasser verdünnt eine dunkelrote Färbung annimmt; bei weiterem Verdünnen fällt ein flockiger Niederschlag aus, der in fein verteiltem Zustande rotbraun aussieht. Giesst man dagegen die dunkelviolette Lösung gleich in viel Wasser, so sieht der flockig ausfallende Körper violett schwarz aus, während die darüber stehende Flüssigkeit ganz farblos bleibt. Der gut ausgewaschene Niederschlag sieht nach dem Trocknen auf Thon schwarz aus mit etwas Metallglanz.

Der fein verteilte rotbraune Niederschlag löst sich in Kali- oder Natronlauge tief blau auf und bei überschüssigem Alkali fällt ein blaues Alkalisalz aus, das sich in viel Wasser mit schöner blauer Farbe löst. In heissem Wasser ist der rotbraune Niederschlag etwas mit roter Farbe löslich; in Ligroin, Benzol, Chloroform, Alkohol, Aceton, Xylol, Aether unlöslich; in heissem Nitrobenzol etwas löslich, und beim Erkalten wieder ausfallend; ebenso in Eisessig, Anilin. In sehr viel verdünnter (etwa 30%iger)

heisser Schwefelsäure etwas mit dunkelroter Farbe löslich und beim Erkalten wieder ausfallend. Ebenso aus wenig heisser, concentrirter Schwefelsäurelösung. Beim Trocknen des Condensationsproductes bei 105° wird es violett schwarz und verliert stark an Gewicht; beim höheren Erhitzen wird die Farbe allmählich heller, indem sich der Körper zersetzt. Da die Analysen kein richtiges Resultat abgaben, wurde derselbe über das Acetylderivat gereinigt. Verseift man das reine Acetylderivat durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man direkt analysenreines Material.

0,1513 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0,3853 $C O_2$ und 0,0407 $H_2 O$.

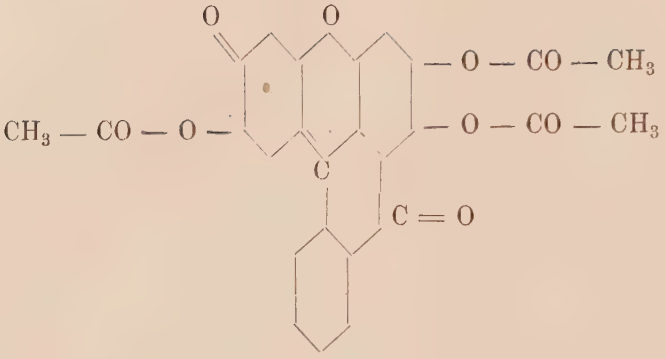
Berechnet für $C_{20} H_{10} O_6$:	Gefunden:
C — 69,36 %	C — 69,45 %
H — 2,89 %	H — 2,98 %.

Acetylderivat.

Zur Darstellung des Acetylderivates wird 1 gr des Condensationsproductes mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt, die rotbraune Lösung heiss filtrirt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen; es scheiden sich rotbraune ölige Tropfen aus, die beim heftigen Durchschütteln der ganzen Flüssigkeit sich in einen dunkelbraunen Niederschlag verwandeln. Derselbe ist leicht löslich in Eisessig, Aceton, Essigäther, Chloroform; wenig in Essigsäure, sehr wenig in Aether. Zur Reinigung wurde er in möglichst wenig Essigester gelöst, mit Aether ausgefällt und diese Manipulation 3—4 mal wiederholt. Auf diese Weise erhält man ein dunkel braunviolettes, amorphes Pulver, das keinen Schmelzpunkt hat.

0,1534 gr gaben 0,3711 $C O_2$ und 0,0492 $H_2 O$.

Berechnet für $C_{26} H_{16} O_9$:	Gefunden:
C — 66,10 %	C — 65,97 %
H — 3,38 %	H — 3,56 %



Reduction des Anthrachinonderivates.

2 gr Substanz wurden mit 40 gr Zinkstaub innig gemengt und das Gemisch im Verbrennungsrohr im Wasserstoffstrom erhitzt. Es entwichen gelbe Dämpfe, die sich aber nur in sehr geringer Menge als feiner gelber Ueberzug an den Wänden der Vorlage niederschlugen. Der grösste Teil der Substanz verkohlte.

Bei einem erneuten Versuche, bei welchem ebenfalls der grösste Teil verkohlte, konnten die condensirten Dämpfe in Alkohol und Aether aufgenommen werden. Die gelben Lösungen zeigten schwache, bläuliche Fluorescenz. Ein Pikrat liess sich nicht darstellen.

Nitrirungsversuche.

Wird Oxyhydrochinon mit wenig concentrirter Salpetersäure übergossen, so tritt eine äusserst lebhafte Reaktion ein, unter starker Wärmeentwickelung; es entweichen ganze Wolken roter Dämpfe und die Flüssigkeit färbt sich gelb; dann entfärbt sich dieselbe bei längerem Stehen wieder und beim Erkalten krystal-

lisirt ein farbloser Körper in cm-langen Prismen aus. Derselbe ist in Wasser leicht löslich; die wässerige Lösung lässt mit Chlorkalcium versetzt einen weissen Niederschlag ausfallen, der in Salzsäure löslich ist und auf Zusatz von Ammoniak wieder ausfällt.

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt er in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd; es ist demnach Oxalsäure.

Auch das Oxyhydrochinontriacetat giebt mit concentrirter Salpetersäure Oxalsäure. Die Reaktion ist jedoch nicht so heftig.

Trägt man das Oxyhydrochinontriacetat in stark gekühlte, reine Salpetersäure ein, und lässt das Gemisch einen Tag in einer Kältemischung stehen, so tritt Lösung unter Gelbfärbung der Flüssigkeit ein. Giebt man dann Eiswasser zu, so trübt sich die Flüssigkeit und beim längeren Stehen scheidet sich eine geringe Menge eines gelblichen Körpers aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin rein weiss war, und den Schmelzpunkt 96,5°—97° hatte. Es war noch unverändert gebliebenes Triacetat. Aus der Flüssigkeit liess sich nichts gewinnen.

Trägt man das Oxyhydrochinon in stark gekühlte, reine concentrirte Salpetersäure langsam unter heftigem Umschütteln ein, und lässt eine Stunde in einer guten Kältemischung stehen, so erhält man eine dunkelrote Lösung, die mit Eiswasser verdünnt, sich ausäthern lässt. Trocknet man den dunkelgelben ätherischen Auszug mit Natriumsulfat und destillirt den Aether ab, so hinterbleibt eine zähe, gelbe Flüssigkeit, die im evacuirten Exsikkator zu einer festen gelben Kruste erstarrt, welche an der Luft rasch zerfliesst. Die gelbe wässerige Lösung färbt sich bei Zusatz von Alkali dunkelgelb bis braun, indem anfangs eine deutliche Gasentwicklung eintritt. Lässt man die wässerige Lösung im evacuirten Exsikkator eindunsten, so scheidet sich der Körper wieder als gelbe, etwas stechend riechende Kruste aus, die jedoch beim Herausnehmen sofort wieder zerfliesst.

Das Oxyhydrochinon und dessen Acetat wurden nun mit Salpetersäure von verschiedenem spez. Gewicht sowohl in der Kälte, als auch bei gewöhnlicher Temperatur behandelt; sämtliche Versuche verliefen jedoch resultatlos.

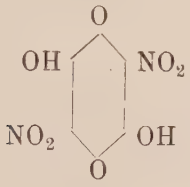
Nitranilsäure.

3 gr Oxyhydrochinontriacetat werden nach und nach in eine gutgekühlte Mischung von 20 ccm concentrirter Schwefelsäure und 3 ccm reiner concentrirter Salpetersäure unter gutem Umschütteln eingetragen. Es scheidet sich allmählich ein gelber Körper aus, sodass der ganze Kolben zum Schluss von einem dicken Brei ausgefüllt ist. Giebt man wenig fein verhacktes Eis zu unter guter Kühlung (etwa 35 gr) und heftigem Umrühren, so löst sich der Niederschlag anfangs auf, scheidet sich aber alsbald wieder aus. Derselbe wird sofort abfiltrirt und auf Thon getrocknet. In Alkohol, Methylalkohol, Wasser, Aceton sehr leicht löslich; in Benzol, Chloroform, Ligroin schwer löslich; in Aether etwas löslich und daraus durch Ligroin wieder ausgefällt. Beginnt bei 80° sich rot zu färben und schmilzt bei 85°. Lässt man die wässerige Lösung im evacuirten Exsikkator verdunsten, so scheiden sich lange, gelbe, glänzende Prismen aus, die in trockenem Zustande sich beliebig lange aufbewahren lassen. Die im evacuirten Exsikkator getrocknete Substanz verpufft bei 172°.

Kalilauge, sowie kohlensaures Natrium fällen aus der wässerigen Lösung fast quantitativ ein gelbes, etwas grünstichiges Alkalisalz aus. Das Kaliumsalz ist in Alkohol, Aether unlöslich. Aus Wasser zu kleinen gelben, stark glänzenden Nadeln umkrystallisirbar, die auf dem Platinblech erhitzt, verpuffen.

0,1838 gaben 0,1035 K_2SO_4
0,1590 „ 0,1379 CO_2 und 0,0030 H_2O
0,1910 „ 16,2 ccm N bei b = 722 mm und t = 20°

Berechnet für $C_6 O_8 N_2 K_2$	Gefunden:
C — 23,52 %	C — 23,64 %
H — 0,00 %	H — 0,26 %
N — 9,15 %	N — 9,20 %
K — 25,49 %	K — 25,24 %



Lässt man Oxyhydrochinontriacetat in fein verteiltem Zustande auf einem Uhrglase einige Stunden im halbevacuirten Exsikkator über reiner rauchender Salpetersäure stehen, so färbt es sich gelb und zerfliesst zu einer braungelben Flüssigkeit, aus der sich bald ein fester, gelber Körper ausscheidet, der auf Thon abgepresst und über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet wird. Lässt man das Uhrglas noch länger in den Salpetersäuredämpfen stehen, so tritt zunächst eine deutliche Gasentwickelung ein; dieselbe nimmt dann plötzlich rasch zu, die Flüssigkeit geräht ins Sieden und die ganze Masse zersetzt sich explosionsartig unter Verkohlen, sodass der Exsikkatordeckel weit weg geschleudert wird. Man muss jedoch andererseits die Ausscheidung des festen Körpers abwarten, weil die braungelbe Flüssigkeit über Schwefelsäure und Natronkalk verharzt.

Der getrocknete Körper löst sich im Wasser mit gelber Farbe. Beim Verdunsten desselben scheiden sich gelbe, glänzende Prismen aus, die bei etwa 83° schmelzen. Trocknet man die

feinzerriebenen Krystalle im Exsikkator, so verpuffen sie bei 172° In absolutem Alkohol schwer löslich. Aus der wässerigen Lösung fällt Kalilauge ein fein krystallinisches, stark glänzendes hellgelbes Kaliumsalz aus, während die Flüssigkeit sich dunkel färbt unter starkem Aufschäumen; das entweichende Gas riecht deutlich nach Blausäure.

Das Kaliumsalz wird abfiltriert, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und aus Wasser umkrystallisirt; feine, stark glänzende, grünlich gelbe Nadeln, welche Stickstoff enthalten. Behandelt man das Kaliumsalz mit salzsauerer Zinnchlorürlösung, so bildet sich Nitroamidotetroxybenzol; es hat sich also auch hier Nitranilsäure gebildet.

0,1619 gr gaben 0,1400 C O_2 und 0,0041 H_2 O
0,1113 gr „ 0,0625 K_2 S O_4.

Berechnet für C_6 O_8 N_2 K_2:	Gefunden:
C — 23,52 %	C — 23,58 %
H — 0,00 %	H — 0,28 %
K — 25,49 %	K — 25,15 %

Mononitrooxyhydrochinontriacetat.

Da das Oxyhydrochinon und dessen Acetat durch Salpetersäure offenbar zu stark angegriffen wurden, wurde versucht, in Essigsäureanhydridlösung zu nitriren, was nach vielen missglückten Versuchen gelang, allerdings mit sehr geringen Ausbeuten. Die beste Ausbeute wurde folgendermassen erzielt:

20 gr Oxyhydrochinontriacetat wurden in 30 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt und in guter Kältemischung auf — 15° bis — 18° abge-

kühlt. In diese Lösung, die mit einem Rührer kräftig gerührt wurde, wurden innerhalb 10—15 Minuten eine Mischung von 20 gr Essigsäureanhydrid und 10 ccm roter, rauchender Salpetersäure, die ebenfalls stark abgekühlt war, langsam eingetragen, wobei die Temperatur nicht über — 5 ° steigen durfte. Die goldgelbe Lösung wurde nun in ca. $^1/_2$ Liter Wasser gegossen, kräftig durchgeschüttelt, und ein bis zwei Stunden gerührt, wobei sich das Mononitrooxyhydrochinontriacetat in weissen Flocken ausschied. Die abfiltrirte, gelbe Flüssigkeit entwickelte beim Stehenlassen energisch Blausäure. Der abfiltrirte Niederschlag ist in Eisessig löslich und wird aus dieser Lösung mit Wasser wieder ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol unkrystallisirbar. Nach zweimaligem Umkrystallisiren rein weisse, lange, feine Nadeln, die auf Thon gepresst, filzartig sich zusammenballen. Schmelzpunkt 107 °—108 °, Ausbeute an rohem Mononitrooxyhydrochinontriacetat: aus 20 gr : 3—3,5 gr

0,1726 g gaben 0,3064 $C O_2$ und 0,0618 H_2O
0,1593 g „ 7,2 ccm N bei b = 724 mm und t = 20°

Berechnet für $C_{12} O_6 H_{11} N O_2$:	Gefunden:
C — 48,48 %	C — 48,42 %
H — 3,70 %	H — 3,97 %
N — 4,71 %	N — 4,92 %

Mononitrooxyhydrochinon.

Das Mononitrooxyhydrochinontriacetat ist in Aetzalkalien und in Ammoniak tiefrot löslich; wird die alkalische Lösung angesäuert, so tritt intensive Gelbfärbung ein, und beim Ausschütteln mit Aether geht ein gelber Körper in letzteren über, der beim Eindunsten als gelbe Kruste zurückbleibt. In Alkohol, Aether sehr leicht löslich, schwer in Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform; in heissem Wasser leicht löslich und beim Erkalten zum grössten Teil wieder ausfallend.

Denselben Körper erhält man durch Verseifen des Triacetates mit Säuren. Kocht man dasselbe einige Minuten mit verdünnter Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelb, und es scheidet sich alsbald ein rotgelber Körper ab, der sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lässt. Beginnt bei 200 ° sich braun zu färben und zersetzt sich vollständig bei 220 ° ohne vorher zu schmelzen.

0,1765 g gaben 0,2727 CO_2 und 0,0491 H_2O
0,1606 g „ 12,0 ccm N bei b = 719 mm und t = 17 °

Berechnet für $C_6H_5O_5N$	Gefunden:
C — 42,10 %	C — 42,13 %
H — 2,92 %	H — 3,11 %
N — 8,18 %	N — 8,19 %

Die wässerige Lösung färbt sich mit Alkalien tiefrot, mit Säuren wieder gelb; mit Kaliumbichromat braunrot, mit Eisenchlorid schwarzbraun. Mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, geht das Nitrooxyhydrochinon wieder in das Triacetat zurück.

Wird das Nitrooxyhydrochinontriacetat in der Kälte mit Salpeterschwefelsäure behandelt, so geht es ebenfalls in Nitranilsäure über. (Erkenntlich am Schmelzpunkt, an der Bildung des Kaliumsalzes und an dem Uebergang in das violette Nitroamidotetroxybenzol beim Behandeln mit salzsaurer Zinchlorürlösung.

Die mit Eisenchlorid versetzte, wässerige Lösung des Nitrooxyhydrochinons lässt sich ausäthern; bei Zusatz von Sodalösung zu der gelbbraunen, ätherischen Lösung, geht ein stark braungefärbter Körper in diese über. Die mit Eisenchlorid versetzte, wässerige Lösung des Nitrooxyhydrochinons wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert, der ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, Die zurückbleibende, dunkelbraune Flüssigkeit liess im evacuirten Exsikkator eine geringe Menge eines braungelben Körpers auskrystallisiren, der auf Thon zu einem hellgelben Pulver sich zerdrücken liess, das aber

sofort zerfloss. Bei sehr langem Stehen im Exsikkator wurde die ganze Masse fest. Dieselbe hatte einen stark stechenden Geruch und zerfloss ebenfalls an der Luft.

Versetzt man die wässerige Lösung des Nitrooxyhydrochinons mit Zinkstaub, so tritt intensive Rotfärbung ein. Lässt man diese Lösung einige Zeit stehen, so scheiden sich braunrote Flocken aus, während die Flüssigkeit sich entfärbt. Der getrocknete Körper hinterlässt auf dem Platinblech beim Erhitzen Zinkoxyd. Die nach Zusatz von Zinkstaub rotgefärbte Lösung wird von Salzsäure entfärbt; bei Zusatz von Ammoniak tritt wieder Rotfärbung ein. Mit überschüssigem Eisenchlorid wird die Lösung dunkelrot violett.

Kocht man Nitrooxyhydrochinontriacetat mit Zinnchlorür und 18 % iger Salzsäure einige Minuten, und fällt dann das Zinn durch Eintauchen einer Zinkstange aus, so erhält man eine farblose Lösung. Leitet man dann trockenes Salzsäuregas ein, so färbt sich die Lösung braun, ohne dass ein salzsaures Salz ausfällt. Dampft man die reducirte, farblose Lösung auf dem Wasserbade ein, so färbt sie sich intensiv blau. Lässt man die reducirte Lösung an der Luft stehen, so färbt sie sich rötlich blau. Leitet man dann Salzsäure ein, so tritt ebenfalls intensive Blaufärbung ein. Bei Zusatz von Wasser schlägt die blaue Farbe in rot um und neutralisirt man dann mit Ammoniak, so fällt ein blassblauer Körper in Flocken aus, während die Flüssigkeit schwach rötlich violett gefärbt bleibt. Der blaue Niederschlag lässt auf dem Platinblech erhitzt ebenfalls Zinkoxyd zurück.

Löst man Nitrooxyhydrochinon in Natronlauge und giebt Zinkstaub zu, so tritt fast momentane Entfärbung ein. Erwärmt man dann auf dem Wasserbade bis kein Ammoniak mehr entweicht und lässt längere Zeit an der Luft stehen, so färbt sich die Flüssigkeit rot. Aethert man aus und lässt den rotgefärbten, ätherischen Auszug im Vacuum verdunsten, so bleibt eine schwarze Schmiere zurück.

Bromirung des Nitrooxyhydrochinons.

0,25 gr Nitrooxyhydrochinon wurden mit 25,5 ccm Bromwasser versetzt. Das Brom verschwindet fast momentan und man erhält eine rötlich gelbe Lösung, die sich ausäthern lässt. Die rötlich gelbe ätherische Lösung wurde eingedunstet und der syrupartige Rückstand im evacuirten Exsikkator stehen gelassen. Es schied sich eine ganz geringe Menge gelblicher Kryställchen aus. Derselbe Versuch wurde mit mehr Brom wiederholt, es krystallisirte jedoch auch bei tagelangem Stehen nichts aus.

0,5 gr Nitrooxyhydrochinon wurden in Eisessig gelöst und die berechnete Menge Brom in Eisessiglösung unter Umschütteln zugegeben. Es wurde einen Tag lang stehen gelassen, mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt, nachdem die Essigsäure zum grössten Teil mit Sodalösung neutralisirt war. Die mit Natriumsulfat getrocknete, dunkelgelbe ätherische Lösung hinterliess beim Eindunsten eine braune, syrupöse Flüssigkeit, aus der nichts auskrystallisirte.

Dibromnitrooxyhydrochinon.

Uebergiesst man fein gepulvertes Nitrooxyhydrochinon mit Schwefelkohlenstoff, giebt überschüssiges Brom zu, lässt 2 Tage stehen und filtrirt, so bleibt ein gelber Körper zurück. Kocht man denselben mit hochsiedendem Ligroin aus und filtrirt, so scheiden sich beim Erkalten hellgelbe Flocken aus. Die vom Ligroin abfiltrirte dunkelbraune Masse wird abermals mit Brom in Schwefelkohlenstoff behandelt. Man erhält auf diese Weise ein gelbes Bromid, das sich aus Benzol umkrystallisiren lässt. Citrongelbes Pulver das aus mikroskopischen, zu kleinen Büscheln gruppirten Nadeln besteht. Dasselbe beginnt bei 140° sich bräunlich zu färben und schmilzt bei 146° unter Zersetzung. In

Alkohol mit intensiver, gelber Farbe löslich; ebenso in verdünntem Alkohol, Wasser, Aether. Sehr schwer in Benzol, Chloroform; unlöslich in Ligroin, schwer in hochsiedendem Ligroin.

0,1623 g gaben 0,1849 Br Ag.

0,1631 g „ 6,6 ccm N bei b = 698 mm und t = 10°.

Berechnet für $C_6 O_5 H_3 N Br_2$:	Gefunden:
Br — 48,63 %	Br 48,42 %
N — 4,25 %	N 4,44 %.

Tribromoxychinon.

Verreibt man Nitrooxyhydrochinon mit überschüssigem Brom in einer Schale, so tritt lebhafte Bromwasserstoffentwickelung ein. Nachdem man einige Zeit stehengelassen, verjagt man das überschüssige Brom auf dem Wasserbade. Es bleibt ein gelber, stickstofffreier Körper zurück, der sich in Wasser dunkelviolett löst; die wässerige Lösung entfärbt sich auf Zusatz von schwefliger Säure, oder von Alkali. Leicht löslich in Alkohol und Aether mit dunkelgelber Farbe; in warmem Benzol leicht löslich; beim Erkalten in rötlichen Nadeln auskrystallisirend; ebenso aus Chloroform unkrystallisirbar; unlöslich in Ligroin. Aus Benzol umkrystallisirt: cm-lange, intensiv rote, glänzende Prismen, die aber beim Trocknen sehr rasch erblinden und sich orangegelb färben. Beim Verreiben: orangegelbes Pulver vom Schmelzpunkt 210°.

0,2201 g gaben 0,3453 Br Ag

Berechnet für $C_6 O_3 H Br_3$:	Gefunden:
Br — 66,48 %	Br — 66,74 %

Aus Oxyhydrochinon dargestelltes und aus Benzol umkrystallisirtes Tribromoxychinon schmolz ebenfalls bei 210 °.

Tribromoxyhydrochinon.

Tribromoxychinon wird in Benzol gelöst, mit 2 ccm Wasser versetzt und gasförmige, schweflige Säure eingeleitet. Die Lösung entfärbt sich und es scheidet sich das farblose, etwas rötlich gefärbte Tribromoxyhydrochinon aus. Dasselbe ist aus Benzol unkrystallisirbar, behält jedoch auch beim Kochen mit Tierkohle eine leichte Rosafärbung. Beginnt bei 110 ° sich dunkel zu färben und zersetzt sich bei höherem Erhitzen bis es bei etwa 126 ° unter vollständiger Zersetzung schmilzt.

0,1907 g gaben 0,1371 CO_2 und 0,0171 H_2O
0,1773 g „ 0,2763 Br Ag

Berechnet für $C_6 O_3 H_3 Br_3$:	Gefunden:
C — 19,83 %	C — 19,60 %
H — 0,82 %	H — 0,99 %
Br — 66,11 %	Br — 66,33 %

Stellt man das feingepulverte Tribromoxyhydrochinon in Salpetersäuredämpfe, so wird es augenblicklich in das Tribromoxychinon vom Schmelzpunkt 210 ° zurückverwandelt.

Tribromoxyhydrochinontriacetat.

Löst man das Tribromoxyhydrochinon in Essigsäureanhydrid, giebt einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu und lässt kurze Zeit stehen, so fällt beim Versetzen mit Wasser das Triacetat rein weiss aus. Dasselbe ist aus Alkohol unkrystallisirbar. Feine weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 189 °.

0,2135 g gaben 0,2295 CO_2 und 0,0378 H_2O.

Berechnet für $C_{12} O_6 H_9 Br_3$:	Gefunden:
C — 29,45 %	C — 29,31 %
H — 1,84 %	H — 1,96 %.

Oxyhydrochinontribenzoat.

Oxyhydrochinon wird in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt und unter langsamen Zutropfen von Alkali oder Alkalicarbonat mit einem Rührwerk stark gerührt. Es fällt alsbald das Oxyhydrochinontribenzoat aus der alkalischen Lösung in sehr guter Ausbeute heraus, das durch 4—5maliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Weisse, glänzende Blättchen, die bei 122° schmelzen. Dieselben sind in verdünntem Alkali auch bei längerem Kochen unlöslich, und sind ebenfalls gegen verdünnte Schwefelsäure beim Kochen beständig. Mit concentrirter Schwefelsäure erhält man die Farbenreaktionen des Oxyhydrochinontriacetats.

0, 1741 g gaben 0,4722 CO_2 und 0,0675 H_2O.

Berechnet für $C_{27}O_6H_{18}$:	Gefunden:
C — 73,97 %	C — 73,97 %
H — 4,11 %	H — 4,30 %.

Das Tribenzoat wurde ebenfalls erhalten durch Behandeln von Oxyhydrochinon mit Pyridin und Benzoylchlorid. Oxyhydrochinon wird in Pyridin gelöst und mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt. Das Gemisch erwärmt sich stark und es scheidet sich salzsaures Pyridin aus, sodass die ganze Masse erstarrt. Versetzt man dann mit Wasser, so fällt das Tribenzoat in nahezu berechneter Menge aus. Schmelzpunkt 132°.

Reductionsversuche beim Oxyhydrochinon.

Dihydroresorcin.

10 gr Oxyhydrochinon wurden in 100 gr Wasser gelöst und die Lösung in der Siedehitze allmählich mit 250 gr 3 %igem Natriumamalgam versetzt, indem zugleich ein mässiger Wasserstoffstrom durch den Apparat geleitet wurde. Nachdem das Amalgam verbraucht war, was etwa 3—4 Stunden in Anspruch nahm, wurde die Lösung abgekühlt, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdampfen desselben blieb eine weisse Krystallmasse zurück, die mit absolutem Aether ausgewaschen wurde. Dieselbe liess sich aus Benzol oder aus Essigäther umkrystallisiren; schöne farblose, stark glänzende Krystalle, die bei 104° schmelzen.

Die wässerige Lösung reagirt sauer, giebt mit Bleiacetat keine Fällung und bleibt bei Zusatz von Alkali farblos. Sie scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber als Spiegel aus, reducirt dagegen Fehling'sche Lösung nicht. Mit Eisenchlorid entsteht eine tiefrote Färbung. Der Körper selbst löst sich in Sodalösung unter Aufbrausen.

0,1616 g gaben 0,3803 CO_2 und 0,1068 H_2O.

Berechnet für $C_6 H_8 O_2$:	Gefunden:
C — 64,28 %	C — 64,26 %
H — 7,14 %	H — 7,34 %.

Giesst man zu der wässerigen Lösung des Körpers eine Formaldehydlösung und schüttelt kurze Zeit, so scheidet sich ein weisser krystallinischer Körper aus, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 134° schmilzt; feine, glänzende Blättchen, die mit dem von Merling dargestellten Condensationsproduct identisch sind.

0,1904 g gaben 0,4606 CO_2 und 0,1197 H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4$:	Gefunden:
C — 66,08 %	C — 65,97 %
H — 6,78 %	H — 6,98 %.

Giebt man zu der concentrirten, wässerigen Lösung des Reductionsproductes eine concentrirte, wässerige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (3 Moleküle) und lässt unter Umschütteln die berechnete Menge Sodalösung zufliessen, so fällt das ebenfalls bekannte Oxim aus, das aus Wasser umkrystallisirt, feine federartige Kryställchen bildet, die bei 153,5° schmelzen.

Die Ausbeute an Dihydroresorcin beträgt 3 gr. Aethert man die Flüssigkeit nach dem Ausschütteln mit Chloroform, mit Essigäther aus und destillirt denselben nach dem Trocknen mit Natriumsulfat ab, so bleibt ein gelbes, eigentümlich riechendes Oel zurück, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Führt man die Reduction in der Siedehitze unter Einleiten eines Kohlensäurestromes aus, so erhält man weniger Dihydroresorcin und dasselbe Oel. Führt man die Reduction in der Kälte aus, so erhält man beim Durchleiten von Kohlensäure ausschliesslich dieses Oel von syrupartiger Consistenz; beim Durchleiten von Wasserstoff nebenbei wechselnde, geringe Mengen von Dihydroresorcin. Die wässerige Lösung dieses Syrups färbt sich auf Zusatz von Natronlauge rotbraun, mit Eisenchlorid dunkel, reducirt Fehling'sche Lösung. Bleiacetatlösung verursacht eine schmutzig gelbe Fällung; mit Formaldehyd dagegen entsteht keine Fällung.

Ein Teil dieses Syrups wurde bei 22 mm Druck langsam bis auf 200° erhitzt, ohne dass etwas überdestillirte; der Inhalt des Destillirkolbens färbte sich hierbei dunkelbraun und erhärtete beim Erkalten zu einer kolophoniumähnlichen Masse.

Andere Portionen wurden mit Benzoylchlorid und Alkali, Pyridin und Acetylchlorid, Pyridin und Benzoylchlorid, und schliesslich mit Pyridin und Nitrobenzoylchlorid behandelt, ohne dass ein krystallisirter Körper hätte gewonnen werden können.

Reductionsversuche beim Pyrogallol.

5 gr Pyrogallol wurden in 50 gr Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 120 gr 3 %igem Amalgam versetzt, indem ein Wasserstoffstrom durch den Apparat geleitet wurde. Gegen Schluss der Reaktion wurde das noch nicht verbrauchte Amalgam auf dem Wasserbad zerstört, die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt, der beim Abdestilliren nichts zurückliess. Darauf wurde mit Essigäther ausgeschüttelt, bis eine Probe mit Natronlauge keine Braunfärbung mehr hervorrief. Der Auszug hinterliess beim Abdestilliren nahezu das ganze unveränderte Pyrogallol.

Nun wurde derselbe Versuch in der Siedehitze ausgeführt, und zwar einmal in wässeriger Lösung und dann in absolut alkoholischer Lösung, ohne dass das Pyrogallol verändert wurde.

Führt man dagegen den Versuch in der Siedehitze unter Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes aus, so bildet sich die bekannte Pyrogallolcarbonsäure.

12 gr Pyrogallol wurden in 120 gr Wasser gelöst und in der Siedehitze unter Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes innerhalb 2 Stunden mit 340 gr Amalgam versetzt. Nach weiteren 4 Stunden war dasselbe verbraucht. Nun wurde mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig neutralisirt, vom Quecksilber abgegossen, schwach angesäuert und stehen gelassen. Beim Erkalten krystallisiren lange, feine, farblose Nadeln aus, welche die ganze Flüssigkeit erfüllten. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und auf Thon getrocknet. Ausbeute etwa 4 gr. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Methylalkohol; etwas schwerer in Essigäther; aus kochendem Wasser schön umkrystallisirbar. Schmelzpunkt 208 °—209 ° unter vollständiger Zer-

setzung. In Sodalösung unter Aufbrausen farblos gelöst. Die wässerige Lösung reagirt sauer auf Lackmus. Verdünnte Permanganatlösung wird sofort entfärbt, Fehling'sche Lösung beim Kochen reducirt, ammoniakalische Silberlösung dagegen schon in der Kälte. Mit wenig verdünnter Eisenchloridlösung tritt zunächst Blaufärbung ein, dann schlägt die Farbe in grüngelb um. Mit Baryumhydroxydlösung tritt zunächst tiefe Blaufärbung ein; nach wenigen Augenblicken wird die Lösung farblos, indem ein violettblauer Niederschlag ausfällt.

0,1975 g gaben 0,3467 CO_2 und 0,0698 H_2O

Berechnet für $C_7 H_6 O_5 + {}^1/_3 H_2O$	Gefunden:
C — 47,72 %	C — 47,87 %
H — 3,78 %	H — 3,92 %

Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Essigäther erschöpft. Diese Lösung ergab beim Abdestilliren 7 gr Pyrogallol.

Versuche eine Karboxylgruppe in das Oxyhydrochinon einzuführen.

4 gr Oxyhydrochinon wurden mit 16 gr Kaliumbicarbonat und 16 gr Wasser unter Zusatz von 4 gr schwefligsaurem Kali ca. 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 140 ° erhitzt. Die dunkelbraunschwarze Flüssigkeit wurde von den auskrystallisirten anorganischen Kaliumsalzen getrennt, mit Aether erschöpft, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wieder ausgeäthert; beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine geringe Menge einer schwarzen Masse, die sich weder aus Wasser, noch aus

einem anderen Lösungsmittel umkrystallisiren lies. Da das Oxyhydrochinon sich offenbar zersetzt hatte, wurde der Versuch im evacuirten Einschlussrohr wiederholt, aber mit ebensowenig Erfolg. Nun wurde derselbe Versuch mit Oxyhydrochinontriacetat angestellt. 8 gr Triacetat wurden mit 15 gr Kaliumcarbonat 10 gr Kaliumbicarbonat, 4 gr schwefligsaurem Kalium und 20 gr Wasser 18 Stunden im evacuirten Rohr auf 140° erhitzt. Das Resultat war jedoch kein besseres. Auch erneute Versuche, mit wechselnden Mengenverhältnissen und Temperaturen blieben erfolglos.

Oxyhydrochinoncarbonsäure.

Vorbedingung ist vollständiger Abschluss der Luft. Ein Kolben der 90 gr Natriumcarbonat und 200 gr Wasser enthält, wird mit einem Rückflusskühler versehen, der durch ein Quecksilberventil verschlossen ist. Nun leitet man einen kräftigen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit, in die man durch einen Tropftrichter eine Lösung von 25 gr Oxyhydrochinon in 50 gr Wasser fliessen lässt, und erwärmt etwa $1^1/_2$ Stunde auf einem lebhaft siedenden Wasserbade. Alsdann wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure neutralisirt und schwach angesäuert. Beim Erkalten krystallisiren 10—11 gr feiner, gelber Nadeln aus, die abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Dieselben lassen sich aus Wasser leicht umkrystallisiren, behalten jedoch auch beim Kochen mit Tierkohle eine schwache rötliche Färbung. Die Säure beginnt bei 210° sich etwas zu zersetzen, indem der obere Teil des Schmelzpunktröhrchens sich braun überzieht, bei 215° färbt sich die ganze Substanz dunkel und schmiltzt bei 217°—218° unter vollständiger Zersetzung. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure enthält ein halbes Molekül Krystallwasser; beim Trocknen im Toluolbad entweicht dasselbe, indem die Rosafärbung in schwach gelb übergeht.

0,1920 lufttrockener Substanz gaben 0,3322 CO_2 u. 0,0707 H_2O
0,1840 „ „ „ 0,3166 CO_2 u. 0,0676 H_2O

Berechnet für $C_7 O_5 H_6 + {}^1/_2 H_2O$:

C — 49,92 %
H — 3,91 %

Gefunden:

	I.	II.
C =	47,18 %	46,92 %
H =	4,08 %	4,08 %

0,1700 bei 105° getrockneter Substanz gaben 0,3073 CO_2 und 0,0581 H_2O

Berechnet für $C_7 H_6 O_5$:	Gefunden:
C — 49,41 %	C — 49,30 %
H — 3,53 %	H — 3,79 %

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, verdünnter Essigsäure; etwas schwerer in Essigäther, unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin, Toluol, Schwefelkohlenstoff. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure schwach gelblich grün, beim längeren Erwärmen im kochenden Wasserbad olivengrün, dann rein dunkelgrün, indem schweflige Säure entweicht. Beim Erwärmen über freier Flamme färbt sich die Lösung in concentrirter Schwefelsäure rasch dunkelgrün, unter starker Entwickelung von schwefliger Säure. Beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser fällt ein schmutzig graugrüner Niederschlag aus, der sich in Alkali schwach gelb färbt.

Die wässerige Lösung färbt sich mit Barytwasser rot; die rote Farbe verblasst bei längerem Stehen, indem ein schmutzig grauer Niederschlag ausfällt. Mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung tritt Rosafärbung ein, die alsbald wieder verschwindet; mit mehr Eisenchlorid Braunfärbung. Permanganatlösung wird momentan entfärbt. Fehling'sche Lösung färbt sich in der Kälte gelb, dann rotbraun; beim Erwärmen tritt Reduction ein. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte reducirt, ebenso Silbernitratlösung.

Oxyhydrochinoncarbonsäuretriacetat.

Versetzt man eine Probe mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so tritt lebhafte Erwärmung ein. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser fällt das weisse Acetat aus. Dasselbe ist leicht löslich im Aceton, Essigäther, Chloroform, unlöslich in Ligroin; aus Benzol, Toluol leicht umkrystallisirbar. Der Schmelzpunkt des rohen Acetats liegt zwischen 158 ° und 160 °. Das reine Acetat schmilzt bei 162 ° bis 163 °.

0,1606 g gaben 0,3089 CO_2 und 0,0603 H_2O

Berechnet für $C_{13}O_8H_{12}$:	Gefunden:
C — 52,70 %	C — 52,46 %
H — 4,05 %	H — 4,20 %

Versuche die Oxyhydrochinoncarbonsäure zu reducien.

5 gr Oxyhydrochinoncarbonsäure wurden mit 50 gr Wasser übergossen und in der Siedehitze unter gleichzeitigem Durchleiten

von Wasserstoff allmählich mit 125 gr 3 %igem Natriumamalgam versetzt. Nachdem das Amalgam verbraucht war, wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, vom Quecksilber abgegossen, angesäuert und zunächst mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren desselben, blieben ungefähr 2,5 gr Dihydroresorcin zurück. Durch Ausschütteln der angesäuerten Flüssigkeit mit Essigäther, liess sich dann noch ein gelber Syrup gewinnen, der denselben Geruch und dieselben Eigenschaften des bei der Reduction des Oxyhydrochinons erhaltenen Syrups aufwies. Nun wurde derselbe Versuch nochmals unter Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes ausgeführt. Derselbe ergab nur 0,8 gr Dihydroresorcin, etwas gelben Syrup und unveränderte Oxyhydrochinoncarbonsäure.

Esterifikationsversuch.

Ein gr Oxyhydrochinoncarbonsäure wurde in 15 gr Methylalkohol gelöst und die Lösung unter Einleiten eines trockenen Salzsäurestromes etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei dunkelbraun. Nach dem Erkalten wurde eine Probe mit Wasser versetzt; es schied sich hierbei eine schwarze, theerartige Schmiere aus. Aus der übrigen Flüssigkeit schied sich bei mehrtägigem Stehenlassen eine schwarze, kohlige Kruste aus, die sich nicht umkrystallisiren liess. Dieser Versuch wurde ohne Erfolg wiederholt.

Nachtrag.

Oxim des 1. 2. 4. 5. Trioxybenzaldehyds.

Folgenden Untersuchungen lag die Absicht zugrunde, den von Gattermann [1]) dargestellten und als 1. 2. 4. 5. Trioxybenzaldehyd bezeichneten Aldehyd über das Oxim und Nitril in die entsprechende Säure überzuführen, um vielleicht dadurch die Frage über die Constitution des in vorangehender Arbeit besprochenen, aus dem Oxyhydrochinon dargestellten Oxyhydrochinoncarbonsäure aufzuklären. Die Ueberführung in die Säure ist zwar nicht gelungen, das Resultat dieser Versuche sei aber kurz angeführt.

Der Aldehyd selbst liess sich nicht in das Oxim überführen. Man erhält aber dasselbe, wenn man vom salzsauren Imid ausgeht, das bei der Darstellung des Aldehyds als Zwischenproduct entsteht, und das leicht ziemlich rein erhalten werden kann, wenn man dasselbe, so wie es aus der aetherischen Lösung ausgefallen ist, in wenig Wasser von gewöhnlicher Temperatur einträgt, so dass es sich zum Teil löst, dann unter gutem Umrühren schnell auf 0 ° abkühlt, abfiltrirt, mit Eiswasser nachwäscht und auf Thon und im Exsikkator trocknet.

[1]) B. 32. 282.

Man nimmt nun das anderthalbfache der berechneten Menge salzsaures Hydroxylamin, verreibt dasselbe mit der aequivalenten Menge Soda, nimmt das freie Hydrolamin mit Alcohol auf, gibt ein Molecül fein gepulvertes Natriumacetat zu und trägt unter Umschwenken das salzsaure Imid ein, wobei die Flüssigkeit sich gelblich färbt und Kochsalz sich ausscheidet. Man gibt nun Wasser zu, sättigt mit Kochsalz und aethert aus. Dann fällt man aus der aetherischen Lösung mit wenig Ligroïn zunächst die Verunreinigungen aus und lässt durch allmähliches Zugeben von Ligroïn das Oxim partiell auskrystallisiren. Man erhält auf diese Weise etwas bräunlich gefärbte, zu Büscheln gruppirte Nadeln Das Nitrobenzol wird mit Benzol weggewaschen und dieses im evacuirten Exsikkator über Schwefelsäure entfernt. Schmelzpunkt 190° unter Zersetzung, nachdem der Körper bei 160° begonnen hat sich rötlich zu färben.

0,1285 g Substanz ergaben: 0,2330 g CO_2 u. 0,0508 g H_2O
0,1556 g „ „ v = 11,8 ccm N bei $t^0 = 10^0$ und b = 711 mm

Berechnet für $C_7 H_7 O_4 N$:	Gefunden:
C = 49,70 %	49,45 %
H = 4,14 %	4,35 %
N = 8,28 %	8,48 %

leicht löslich in Wasser, Alcohol, Aceton, Eisessig; schwer in Chloroform, Toluol; unlöslich in Benzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff.

In Kalilauge dunkelrot löslich; diese Färbung verblasst bei längerem Stehen und geht beim Zusatz von Wasser in rein goldgelb über. In concentrirter Schwefelsäure schwach gelblich gelöst. Die wässrige, verdünnte Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid gelb und lässt dann auf Zusatz von Soda einen grünschwarzen Niederschlag ausfallen.

Oximtetracetat.

Das Oxim wird in Essigsäure anhydrid suspendirt, dann wird nach Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure umgerührt, bis eine klare, rotgefärbte Lösung entstanden ist. Bei Zusatz von Wasser und kräftigem Umschütteln scheidet sich ein gelbes Harz aus, das allmählich fest wird.

Aus Benzol drei Mal umkrystallisirt: feine, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 124°. In Natronlauge allmählich grün gelöst; nach längerem Stehen rotbraun.

0,1745 g Substanz gaben: 0,3414 g CO_2 und 0,0722 g H_2O
0,0884 g „ „ v = 3,4 ccm N bei t^0 = 11° und b = 711 mm

Berechnet für: $C_{15}H_{15}O_3N$:	Gefunden:
C = 53,41 %	53,35 %
H = 4,45 %	4,59 %
N = 4,15 %	4,28 %

Trioxybenzonitriltriacetat.

1 g Oximtetracetat wird mit 2 g Essigsäureanhydrid 4 Stunden gekocht, wobei gleich beim Erwärmen eine klare, rötlich gefärbte Lösung entsteht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt und fest geschüttelt, wobei das anfangs ausgeschiedene gelblich gefärbte Oel fest wird. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol: rein weisse, feine Nadeln, die auf Thon getrocknet verfilzen. Schmelzpunkt 118°—119°. In concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen im Wasserbad mit roter Farbe gelöst. Bei Zusatz von Wasser verblasst die Farbe, ohne dass etwas ausfällt.

0,1653 g Substanz gaben: 0,3405 g CO_2 und 0,0617 g H_2O
0,1418 g „ „ v = 6,6 ccm N bei t = 11° und b = 720 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_6N$:	Gefunden:
C = 56,32 %	56,18 %
H = 3,98 %	4,15 %
N = 5,05 %	5,25 %

Trioxybenzonitril.

3 g Nitrilacetat werden mit 6—8 ccm rauchender Salzsäure übergossen und über Nacht stehen gelassen. Es tritt zunächst Lösung mit tief brauner Farbe ein. Dann krystallisiren flimmernde Nadeln aus, die auf Thon gepresst sich zu einem grüngelben Pulver zerreiben lassen. Lässt man diesen Körper in der Salzsäure und verdünnt mit Wasser, so löst er sich auf; dann neutralisirt man zum grössten Teil unter Kühlen mit Natronlauge, sättigt mit Kochsalz und schüttelt mit Essigäther aus. Der essigätherische Auszug hinterlässt nach dem Trocknen, teilweisen Abdestilliren und Eindunsten im evacuirten Exsikkator einen schwach bräunlichgrauen Körper in harten Krusten zurück, der aus Wasser in langen, gelblich gefärbten, zu Büscheln gruppirten Nadeln auskrystallisirt. Mit Tierkohle zwei bis drei Minuten gekocht und zwei Mal umkrystallisirt: weisse, feine Nadeln, die bei 180° sich rötlich färben und bei Erhöhung der Temperatur sich allmählich unter Zersetzung dunkler färben ohne bei 260° geschmolzen zu sein.

0,1549 gr Substanz gaben: 0,3155 gr CO_2 und 0,0478 gr H_2O.
0,1521 gr „ „ v = 12,8 ccm N bei t = 21° und b = 755 mm.

Berechnet für $C_7H_5O_3N$:	Gefunden:
C = 55,62 %	55,52 %
H = 3,30 %	3,42 %
N = 9,27 %	9,50 %

Unlöslich in Benzol, Ligroïn, Chloroform, Toluol; sehr schwer in Xylol; leicht in Aceton, Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Gelbfärbung auf; beim Erhitzen wird die Lösung dunkelgrün unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Kocht man mit verdünnterer Schwefelsäure, so bleibt das Nitril unverändert. Ebensowenig lässt er sich durch längeres Erhitzen im Einschmelzrohr mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100° verseifen. Man erhält eine tiefbraun gefärbte Lösung. Vertreibt man im Vacuum den grössten Teil der Salzsäure, stumpft den Rest mit Soda ab und zieht mit Essigäther aus, so erhält man stark gefärbtes, unverändertes Nitril zurück.

In Natronlauge löst sich das Nitril mit rotbrauner Farbe auf und es tritt Verschmierung ein. Kocht man mit Natron- oder Kalilauge unter Luftabschluss, so ist die Einwirkung je nach der Concentration verschieden. Mit 25 procentiger Lösung bleibt das Nitril unverändert. Mit Erhöhung der Concentration tritt steigende Ammoniakentwickelung auf, so dass mit Kalilauge 1 : 1 nach 3—4 stündigem Kochen fast kein Nitril mehr vorhanden ist.

Zieht man die angesäuerte Lösung nach dem Entfernen des unveränderten Nitrils mit Essigaether aus, so erhält man kleine Mengen gelb bis braun gefärbter Syrupe, die im Exsikkator nach längerem Stehen fest werden. Durch Acetyliren und Umkrystallisiren konnte in einem Falle an dem Schmelzpunct und durch Mischprobe Oxyhydrochinontriacetat erkannt werden. In zwei andern Fällen liess sich ein bei 163°—166° schmelzendes Acetat isoliren, das aber keine Säure war, da es auch nach mehrstündigem Stehen in Sodalösung sich weder auflöste noch verfärbte. — Aus Mangel an Material konnte es nicht näher untersucht werden.

Ebensowenig gelang es das Amidoxim oder den Imidoaether darzustellen. Verschiedene Versuche von der Oxyhydrochinoncarbonsäure zum Nitril zu gelangen blieben ebenfalls erfolglos.